

АКТИВНОСТЬ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРАЗЕОДИМА В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ ГАЛЛИЙ-АЛЮМИНИЙ

Мельчаков С.Ю. *, Ямщиков Л.Ф., Иванов В.А.,
Волкович В.А., Осипенко А.Г., Коробицына А.Д.

Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: s.yu.melchakov@gmail.com

ACTIVITY AND PARTIAL THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF PRASEODYMIUM IN GALLIUM-ALUMINUM EUTECTIC ALLOY

Melchakov S.Yu. *, Yamshchikov L.F., Ivanov V.A.,
Volkovich V.A., Osipenko A.G., Korobitsyna A.D.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Activity of α -Pr in Ga-Al eutectic alloy was measured for the first time between 572-1076 K employing the electromotive force method. Temperature dependence of activity in terms of semi-logarithmic coordinates ($\lg a = f(1/T)$) is described by simple linear equation. Main partial thermodynamic characteristics ($\overline{\Delta H^\circ}$, $\overline{\Delta S^\circ}$, $\overline{\Delta G^\circ}$) of praseodymium in eutectic Ga-Al alloy were calculated using obtained dependence. Comparison of partial Gibbs energy values of praseodymium in Ga, Al and Ga-Al melt shows that lanthanide predominantly interacts with gallium in the studied eutectic metal mixture.

Эвтектические сплавы Ga-Al, Ga-Sn, Ga-In, Ga-Zn рассматриваются как перспективные жидкометаллические среды для иммобилизации отходов пироксимической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) реакторов на быстрых нейтронах. Для моделирования поведения компонентов ОЯТ в системах «солевой расплав – жидкий металл» требуются данные о термодинамике их сплавообразования с галлийсодержащими расплавами. Сведения о термодинамических функциях редкоземельных металлов (Pr, Nd) в двойных галлиевых эвтектических сплавах к настоящему времени ограничены эвтектическими системами Ga-In и Ga-Sn. Поэтому целью настоящей работы стало изучение термодинамики сплавообразования празеодима (компонента ОЯТ) с расплавом Ga-Al эвтектического состава (содержание Al в эвтектическом сплаве составляет 1,5 мас.%, температура плавления - 300 K).

Термодинамические функции α -празеодима изучали методом ЭДС в гальваническом элементе (1):



где Pr-Ga-Al – насыщенный (до 15 мас.% Pr) празеодимом эвтектический расплав Ga-Al (Ж); (Ж + PrIn₃)– двухфазный сплав празеодима с индием с извест-

ными термодинамическими характеристиками[1], в котором в равновесии с жидкой фазой индия находятся интерметаллиды PrIn_3 .

Температурная зависимость ЭДС гальванического элемента (1), пересчитанная относительно металлического празеодима в интервале 572-1076 К нелинейна и может быть адекватно представлена в виде уравнения второго порядка (2):

$$E_{\text{Pr(Ga-Al)/Pr}} = (1,2154 - 8,583 \cdot 10^{-4}T - 2,811 \cdot 10^{-7}T^2) \pm 0,0046 \text{ В};$$

$$S_0^2 = 5,41 \cdot 10^{-6} \text{ В}^2$$
(2)

Активность α -празеодима в эвтектическом расплаве Ga-Al адекватно описывается линейным уравнением (3) с параметрами КФПЭД:

$$\lg a_{\alpha\text{-Pr(Ga-Al)}} = (6,544 - 16020/T) \pm 1,97 \sqrt{0,013 \left(\frac{1}{230} + \frac{\left(\frac{1}{T} - 0,0014 \right)^2}{1,3 \cdot 10^{-5}} \right)};$$
(3)

Парциальные термодинамические функции α -празеодима в эвтектическом расплаве Ga-Al приведены в таблице. Там же для сравнения приводятся парциальные характеристики сплавообразования празеодима с галлием и алюминием.

Парциальные термодинамические функции α -Pr в двухфазных (Ж+ИМС) сплавах с жидким галлием, переохлажденным жидким алюминием и с эвтектическим расплавом Ga-Al

Me	$-\Delta\bar{H}$, кДж/моль	$-\Delta\bar{S}$, Дж/(моль·К)	$-\Delta\bar{G}$, кДж/моль			Источник
			663 К	823 К	973 К	
Ga	303,7	116,4	-	207,9±0,6	190,4±0,6	[2]
	293,1±2,7	110,4±3,2	219,9	202,2	185,7	[3]
Al	245,9±3,6	81,4±4,5	191,9	178,9	166,7	[4]
Ga-Al	306,7±2,0	125,3±2,5	223,6±0,1	203,6±0,1	184,8±0,2	наст.раб.

При сплавообразовании празеодима с эвтектическим сплавом Ga-Al протекает экзотермическая реакция, свидетельствующая об интенсивном межчастичном взаимодействии лантанида с компонентами сплава. Сравнение значений парциальных энергий Гиббса празеодима в сплавах с индивидуальными галлием, алюминием и эвтектической смесью Ga-Al свидетельствует о преимущественном взаимодействии празеодима с галлием в бинарном расплаве Ga-Al.

1. Мельчаков С.Ю., Ямщиков Л.Ф. и др. Изв. вузов. Цветн. металлургия, №5, 24-28 (2014).
2. Внучкова Л.А., Баянов А.П., и др., статья деп. в ВИНТИ, №3965-72 (1972).
3. Кобер В.И., Ничков И.Ф. и др. Термодинамика металлических систем: сб. статей под ред. Л.Ф.Козина, 2, 67-71 (1979).
4. Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямщиков Л.Ф., Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов, Металлургия(1989).